

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-247548

(43)Date of publication of application : 05.11.1991

(51)Int.Cl.

C04B 35/00  
B28B 1/30

(21)Application number : 02-041100

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 23.02.1990

(72)Inventor : OSAKA SHIGEMI  
HATA KAZUO  
AIKAWA KIICHI

## (54) CERAMIC GREEN SHEET AND PRODUCTION THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the surface smoothness, workability and thermal decomposability of a ceramic green sheet by limiting the evaporation index of an org. solvent used at the time of preparing a slurry as starting material for producing the green sheet.

CONSTITUTION: When a slurry consisting of ceramic powder, an org. binder and an org. solvent or further contg. a dispersant and a plasticizer is cast on a polymer film to produce a ceramic green sheet, the org. solvent is used so that the ratio of the evaporation index to the wt.% is regulated to  $\leq 450$ . Powder of at least one among alumina, alumina-glass and zirconia is used as the ceramic powder and at least one among alcohols, ketones, aliphatic hydrocarbon, arom. hydrocarbon and acetic esters is used as the org. solvent. A ceramic green sheet having  $\leq 0.1\mu$  m average surface roughness (Ra) along the center line and  $\leq 1\mu$  m max. height (Rmax) is obtd.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2866137号

(45) 発行日 平成11年(1999) 3月8日

(24) 登録日 平成10年(1998)12月18日

(51) IntCl <sup>6</sup>	識別記号	F I	G
C 0 4 B 35/622		C 0 4 B 35/00	
B 2 8 B 1/30	1 0 1	B 2 8 B 1/30	1 0 1
C 0 4 B 35/632		C 0 4 B 35/00	1 0 8

請求項の数 4 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平2-41100	(73) 特許権者	999999999 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成2年(1990)2月23日	(72) 発明者	大坂 重美 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内
(65) 公開番号	特開平3-247548	(72) 発明者	秦 和男 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内
(43) 公開日	平成3年(1991)11月5日	(74) 代理人	弁理士 小谷 悦司 (外1名)
審査請求日	平成8年(1996)2月13日	審査官	米田 健志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックグリーンシートの製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】セラミック粉体、有機バインダー及び有機溶剤を含むスラリーを高分子フィルム上にキャストイングしてセラミックグリーンシートを製造する方法において、

上記有機溶剤の組成重量比に対応する蒸発指数の和が206~350であり、

上記有機バインダーが、炭素数1~10のアルキル基を有するアルキルアクリレートと、炭素数1~20のアルキル基を有するアルキルメタクリレートからなる群から選ばれるモノマーを2種以上共重合してなる数平均分子量(Mn)が20000~100000の共重合体であることを特徴とするセラミックグリーンシートの製造方法。

【請求項2】得られるセラミックグリーンシートは、シート表面の中心線平均粗さ(Ra)が0.1μm以下であ

2

り、且つ最大高さ(Rmax)が1μm以下である請求項1に記載のセラミックグリーンシートの製造方法。

【請求項3】セラミック粉体がアルミナ、アルミナーガラスおよびジルコニアから選ばれた少なくとも1種を含有する請求項1または2に記載のセラミックグリーンシートの製造方法。

【請求項4】有機溶剤がアルコール類、ケトン類、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素および酢酸エステル類よりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1、2または3に記載のセラミックグリーンシートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明はセラミック基板、特にセラミック多層配線基板の素材や、蒸着等による精密回路印刷用セラミック基

板の素材となるセラミックグリーンシートの製造方法に関する。

〔従来の技術〕

従来より、セラミックグリーンシートを製造する際には、アルミナやアルミナーガラスなどの無機粉末と焼結助剤を、ポリビニルブチラール等の有機バインダー、分散剤、可塑剤およびトリクロロエチレン、メチルエチルケトンやトルエン等の溶剤からなるビヒクルに分散させてスラリーとし、このスラリーをドクターブレードによって高分子フィルム上にキャストし、その後、溶剤を蒸発させてシート状に成形する方法が採用されている。

この方法により、アルミナ厚膜や薄膜基板、積層基板、更にはセラミックコンデンサー等が製造されている。また、近年の多層配線基板ではファインパターン化のため回路巾や回路間隔を小さくする傾向があり、高密度化のためには数十層以上の積層化が試みられている。

しかし、グリーンシートを製造する際には、スラリー表面の乾燥膜の発生によるシート表面粗度の悪化（特開昭62-17063号公報）、成形や乾燥膜における密度のばらつきやクラックの発生（特開昭64-65056号公報）、焼成時の収縮による寸法安定性（特開平1-172257号公報）等、スラリー組成や調製方法にかかわる様々の問題が生じてくる。しかも、ファインパターン化の達成にはシート表面粗度が大きな影響を及ぼし、多積層になるほど重要な問題となる。

こうした状況の中で特開昭62-17063号公報には、溶剤の検討によりシート表面粗さを改良することが試みられており、従来では表面粗度（Ra）1.1μm程度であったものが、0.5μm程度にまで改良されている。しかし、ファインパターンが描け、且つ数十層以上の積層化を実施しようとする、シート表面の平滑性は依然として十分とは言えない。また上記従来技術では、シート表面の中心線平均粗さ（Ra）と共に大きな要素となる最大高さ（Rmax）については十分な検討がなされていない。加えて、溶剤の防爆性を向上させるためトリクロロエチレンが用いられているが、これは環境に悪影響を及ぼす。

また、バインダーとしては通常ポリビニルブチラール樹脂が用いられているが、このバインダーを用いた場合、得られるセラミックグリーンシートの平滑性は、（メタ）アクリレートの共重合体をバインダーとして用いたものに比べて劣る傾向があり、中心線平均粗さ（Ra）が0.5μm以下のグリーンシートは得られ難い。さらに、ポリビニルブチラール樹脂は熱分解性が悪く、セラミックグリーンシートを数十層以上積層した場合、焼成後もカーボンが残留して絶縁性を損なうという問題も生じてくる。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記の様に従来のセラミックグリーンシートでは、数

十層以上といったファインパターン配線の積層化を実現するには、表面平滑性、成形加工性、熱分解性等に問題がある。

本発明はかかる課題を解決すると共に、製造のための作業環境にも大きな悪影響を及ぼさないセラミックグリーンシートの製造方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは上記の課題を解決するため鋭意検討した結果、特許請求の範囲で特定される製造方法を採用することによって目的が達成できることを見いだした。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明では、セラミック粉体、有機バインダー及び有機溶剤を含み、必要に応じて分散剤や、可塑剤を含むスラリーを、高分子フィルム上にキャストしてセラミックグリーンシートを製造するに当たり、該有機溶剤の組成重量比に対応する蒸発指数の和（以後「蒸発速度指数」と記す）が206～350の有機溶剤を使用すると共に、有機バインダーとして、炭素数1～10のアルキル基を有するアルキルアクリレートと、炭素数1～20のアルキル基を有するアルキルメタクリレートからなる群から選ばれるモノマーを2種以上共重合してなり、その数平均分子量（Mn）が20000～100000である共重合体を使用するところに特徴を有している。

本発明で使用する有機溶剤としてはメタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-ヘキサノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル類などから選ばれた少なくとも1種以上を使用することができる。これらの有機溶剤の中でも特に好ましいのは、2-プロパノール、1-ブタノール、トルエン、メチルエチルケトンおよび酢酸エチルから選ばれる溶剤を2種以上併用した混合溶剤である。

通常、酢酸ブチルに対する蒸発速度の比（蒸発速度指数；酢酸ブチルの蒸発速度を100とする）であらわされる溶剤の蒸発性は、スラリーの安定性や、混練性等に大きく影響し、該溶剤の選択にあたってはその蒸発速度指数が206～350なる範囲に調整される。

蒸発速度指数が350を上回る場合は、溶剤の乾燥速度が遅いためグリーンシートの表面平滑性が劣るようになり、また、部分的に乾燥し易くなって、シート表面にむらやクラックが発生しやすくなる。一方蒸発速度指数が206を下回る場合は、グリーンシートの表面平滑性に悪影響は及ぼさないが、溶剤の乾燥速度が遅いため作業性が低下する。

使用する有機バインダーは炭素数1～10のアルキル基を有するアルキルアクリレート、および炭素数1～20のアルキル基を有するアルキルメタクリレートからなる群

5

から選ばれるモノマーを、数平均分子量 ( $M_n$ ) が20000~100000の範囲に、より好ましくは30000~60000の範囲に共重合してなる(メタ)アクリレートの共重合体である。

数平均分子量 ( $M_n$ ) はグリーンシート積層時のラミネート性に影響を与え、 $M_n$ が100000を超える場合はグリーンシートが硬くなって密着性が悪くなり、積層プレス後グリーンシート間の回路付近から剥離が生じやすくなる。20000未満の場合はグリーンシート強度が不十分で表面にひびが生じる。

(メタ)アクリレートの共重合体の合成に用いられるモノマーとしてはメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルプロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等、およびメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、メチルプロピルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等から2種以上が選択して用いられる。

選択されたモノマーは、溶液重合、懸濁重合、乳化重合など公知の方法によって重合され、有機バインダーとして使用される。重合時に用いる溶剤はスラリー調製時に用いる溶剤と同様のものが好ましいことは言うまでもない。

用いるセラミック粉体は、アルミナ、アルミナ-ガラスおよびジルコニアから選ばれた少なくとも1種を含有するが、場合によっては、焼結助剤や粒子成長抑制剤としてマグネシア、カルシア、シリカ、カオリンやタルクなどを添加することも可能である。使用するセラミック粉体の平均粒子径は4~5  $\mu\text{m}$ 以下、ガラスでは10~15  $\mu\text{m}$ 以下でもよいが、スラリー調製時における粉体の解砕や分散等に時間を要する。従って、セラミック粉体の平均粒子径は1  $\mu\text{m}$ 以下、ガラスでは5  $\mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、さらに、セラミック粉体の平均粒子径は0.5  $\mu\text{m}$ 以下、ガラスでは1  $\mu\text{m}$ 以下のものがより好ましい。また、ガラス組成としてはシリカにホウ酸、アルミナ、マグネシア、カルシア、ストロンチナ、バリウム、ジルコニア、チタニア、酸化亜鉛および酸化鉛などを添加されたものが適宜選択して用いられる。

その他、セラミック粉体としては窒化アルミニウム、ムライト、コーゼライト、フォルステライト、ジルコンなどを用いることも可能である。

スラリーの調製にあっては通常のボールミル法でよく、セラミック粉体、有機バインダー及び有機溶剤、必要に応じて分散剤、可塑剤を同時に、あるいはセラミック粉体と有機溶剤、必要に応じて分散剤をミルに添加して予備分散せしめた後に、有機バインダーおよび必要に応じて可塑剤を添加し、少なくとも1時間以上、好まし

6

くは12時間以上分散混合してスラリーを得る。

この場合、セラミックグリーンシート中における(メタ)アクリル系バインダーの含有量が5~30重量%の範囲になるように添加する。グリーンシート中のバインダーの含有量が5重量%未満の時は、グリーンシートの成形性が劣るとともに強度や柔軟性も不十分となる。また、含有量が30重量%を超える時は、グリーンシートの柔軟性は得られるが加工性が劣るとともに焼成による収縮が大きく、寸法安定性が得られなくなる。

セラミックグリーンシートの製造方法は、スラリーを高分子フィルム上にキャストするドクターブレード法やカレンダーロール法などの公知の方法によりなされる。

#### [実施例]

以下、本発明を参考例、実施例によりさらに詳しく説明するが、発明の主旨に従うかぎりにおいては、これらの実施例等に限定されるものではない。

#### 参考例1

攪拌器、温度計、冷却管、窒素導入管、混合モノマー滴下ロートおよび重合開始剤滴下ロートを備えたセバラブルフラスコに、溶剤としてトルエン80重量部と、メチルエチルケトン40重量部を入れ、窒素導入管より窒素を導入し、フラスコ内を窒素雰囲気にした。次いで、混合モノマー滴下ロートへ、エチルアクリレート2重量%、2-エチルヘキシルアクリレート38重量%、メチルメタクリレート4.94重量%、シクロヘキシルメタクリレート25重量%、ラウリルメタクリレート30重量%およびメタクリル酸0.06重量%からなる混合モノマー100重量部を仕込み、重合開始剤滴下ロートへアゾビスイソブチロニトリル0.4重量部を仕込んだ。

60°Cにフラスコの内温を調節しながら混合モノマーおよび重合開始剤を攪拌しながら2時間かけて滴下し、さらに60°Cで2時間、次いで80°Cで2時間加熱した後、冷却して固形分濃度45%、数平均分子量40000なるバインダー(a)を調製した。

#### 参考例2

参考例1のモノマー組成比などを変更し、溶剤としてトルエンのみを用いた他は参考例1と同様にして固形分50%、数平均分子量80000なるバインダー(b)を調製した。

#### 実施例1

アルミナ(日軽化工(株)製LS-23)45重量%に、カルシアとジルコニアを含有する平均粒子径5  $\mu\text{m}$ の珪酸ガラス55重量%を添加したセラミック粉末100重量部に、参考例1で得たバインダー(a)を固形分として12重量部加え、さらに溶剤としてトルエン/メチルエチルケトン(重量比2/1)の混合溶剤を18重量部加えた。

次いで24時間ボールミルにより混練してスラリーを調製した。このスラリー中の溶剤の組成はトルエン22重量部、メチルエチルケトン11重量部であり、蒸発速度指数

は350である。このスラリーをドクターブレード法に高分子フィルム上にキャストし、80°Cで乾燥して厚さが70 $\mu\text{m}$ のグリーンシートを得た。

得られたグリーンシートについて、触針、直線走査方式の表面形状測定器を用いて表面の中心線平均粗さ(Ra)と最大高さ(Rmax)を測定した。その結果を後記第1表および第1図に示す。

#### 実施例2

平均粒子径0.3 $\mu\text{m}$ のジルコニア粉末(日本触媒化学工業(株)製NS-3Y)100重量部に、参考例2で得たバインダー(b)を固形分で25重量部使用し、溶剤としてトルエン/1-ブタノール(重量比3/1)の混合溶剤を60重量部用い、さらに可塑剤としてジブチルフタレート1重量部を加えて、実施例1と同様にして厚さが300 $\mu\text{m}$ のグリーンシートを得た。スラリー中の溶剤の蒸発速度指数は206である。

実施例1と同様にして得られたグリーンシートの特性を後記第1表に示す。

#### 実施例3

\* のみが乾燥し、製品に多数の深い溝状の欠陥を生じた。

第1表 表面平滑性測定結果

	蒸発速度指数	Ra「 $\mu\text{m}$ 」	Rmax「 $\mu\text{m}$ 」
実施例1	350	0.03	0.26
2	206	0.01	0.18
3	290	0.04	0.48
比較例1	510	0.31	2.4

#### 【発明の効果】

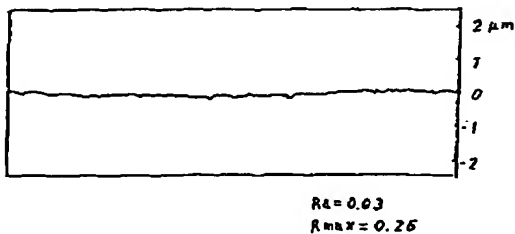
本発明の製法によれば、表面の中心線平均粗さ(Ra)が0.1 $\mu\text{m}$ 以下、かつ最大高さ(Rmax)が1 $\mu\text{m}$ 以下といった優れた表面平滑性のセラミックスグリーンシートを得ることができ、スクリーン印刷やフォトリソグラフィ法による回路形成に適し、しかも、その回路幅、回路間隔が50 $\mu\text{m}$ 以下で50層から数百層積層した回路基板※

※の製造にも適したセラミックスグリーンシートを得ることができる。

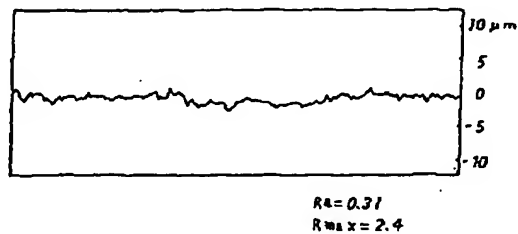
#### 【図面の簡単な説明】

第1図は実施例1で得られたグリーンシートの表面形状について、第2図は比較例1で得られたグリーンシートの表面形状について、中心線平均粗さと最大高さを測定した結果である。

【第1図】



【第2図】



フロントページの続き

(72)発明者 相川 規一  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地  
の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研  
究所内

(56)参考文献 特開 昭63-147853 (J P, A)  
特表 平1-501466 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>6</sup>, D B名)

C04B 35/00 - 35/22

C04B 35/622 - 35/636

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## (57) [Claim(s)]

[Claim 1] In the approach of casting the slurry containing ceramic powder, an organic binder, and an organic solvent on a high polymer film, and manufacturing a ceramic green sheet The alkyl acrylate in which the sums of the evaporation characteristic corresponding to the presentation weight ratio of the above-mentioned organic solvent are 206-350, and the above-mentioned organic binder has the alkyl group of carbon numbers 1-10, The manufacture approach of the ceramic green sheet characterized by the number average molecular weight (Mn) which comes to copolymerize two or more sorts of monomers chosen from the group which consists of alkyl methacrylate which has the alkyl group of carbon numbers 1-20 being the copolymer of 20000-100000.

[Claim 2] The ceramic green sheet obtained is the manufacture approach of a ceramic green sheet according to claim 1 that the center line average of roughness height on the front face of a sheet (Ra) is 0.1 micrometers or less, and the maximum height (Rmax) is 1 micrometer or less.

[Claim 3] The manufacture approach of a ceramic green sheet according to claim 1 or 2 that ceramic powder contains at least one sort chosen from alumina and alumina-glass and a zirconia.

[Claim 4] The manufacture approach of the ceramic green sheet according to claim 1, 2, or 3 which is at least one sort chosen from the group which an organic solvent becomes from alcohols, ketones, aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, and acetic ester.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

## [Industrial Application]

This invention relates to the manufacture approach of the ceramic green sheet used as the material of a ceramic substrate, especially a ceramic multilayer-interconnection substrate, and the material of the ceramic substrate for precision circuit printing by vacuum evaporation etc.

## [Description of the Prior Art]

Conventionally, in case a ceramic green sheet is manufactured, the approach of distributing the vehicle which consists of solvents, such as organic binders, such as a polyvinyl butyral, a dispersant, a plasticizer and a trichloroethylene, a methyl ethyl ketone, and toluene, making inorganic powder and sintering acid, such as an alumina and alumina-glass, into a slurry, casting this slurry on a high polymer film by Dr. PUREDO, evaporating a solvent after that, and fabricating in the shape of a sheet is adopted.

By this approach, the alumina thick film, the thin film substrate, the laminated circuit board, the ceramic condenser, etc. are manufactured. Moreover, in the multilayer-interconnection substrate in recent years, there is an inclination which makes circuit width and circuit spacing small for fine patternizing, and in order to be densification, lamination of dozens of or more layers is tried. However, in case a green sheet is manufactured, various problems in connection with a slurry presentation or the preparation approach produce the dimensional stability (JP, 1-172257, A) by aggravation (JP, 62-17063, A) of the sheet surface roughness by generating of the desiccation film on the front face of a slurry, dispersion in the consistency in shaping or the desiccation film and generating (JP, 64-65056, A) of a crack, and the contraction at the time of baking etc. And sheet surface roughness has big effect on achievement of fine patternizing, and it becomes such an important problem that it becomes many laminatings.

In such a situation, to improve sheet surface roughness by examination of a solvent to JP, 62-17063, A is tried, and what was about (surface roughness Ra) 1.1 micrometer is improved by about 0.5 micrometers by the former. However, if a fine pattern can be drawn and it is going to carry out lamination of dozens of or more layers, it cannot be said that the smooth nature on the front face of a sheet is still enough. Moreover, with the above-mentioned conventional technique, sufficient examination is not made about the maximum height (Rmax) which serves as a big element with the center line average of roughness height on the front face of a sheet (Ra). In addition, although the trichloroethylene is used in order to raise the explosion protection nature of a solvent, this has a bad influence on an environment.

Moreover, although polyvinyl butyral resin is usually used as a binder, when this binder is used, the smooth nature of the ceramic green sheet obtained has the inclination for it to be inferior compared with what used the copolymer of acrylate (meta) as a binder, and the center line average of roughness height (Ra) is hard, as for a green sheet 0.5 micrometers or less, to be obtained. Furthermore, polyvinyl butyral resin also produces the problem that carbon remains and after baking spoils insulation, when pyrolysis nature is bad and carries out dozens of or more layer laminating of the ceramic green sheet.

## [Problem(s) to be Solved by the Invention]

As mentioned above, in the conventional ceramic green sheet, in order to realize lamination of fine pattern wiring of dozens of or more layers, there is a problem in surface smooth nature, fabrication nature, pyrolysis nature, etc.

This invention aims at offering the manufacture approach of the ceramic green sheet which does not have a big bad influence on the work environment for manufacture, either while it solves this technical problem.

## [The means for solving a technical problem]

this invention persons found out that the purpose could therefore be attained to adopt the manufacture approach specified by the claim, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem.

This invention is explained to a detail below.

In this invention, ceramic powder, an organic binder, and an organic solvent are included. In casting the slurry which contains a dispersant and a plasticizer if needed on a high polymer film, and manufacturing a ceramic green sheet While the sum (it is henceforth described as a "vapor rate characteristic") of the evaporation characteristic corresponding to the presentation weight ratio of this organic solvent uses the organic solvent of 206-350 The alkyl acrylate which has the alkyl group of carbon numbers 1-10 as an organic binder. It has the description at the place which comes to copolymerize two or more sorts of monomers chosen from the group which consists of alkyl methacrylate which has the alkyl group of carbon numbers 1-20, and uses the copolymer the number average molecular weight (Mn) of whose is 20000-100000.

At least one or more sorts chosen as an organic solvent used by this invention from acetic ester, such as aromatic hydrocarbon; methyl acetate, such as aliphatic hydrocarbon; benzene, such as ketones: pentanes, such as alcohols; acetones, such as a methanol, ethanol, 2-propanol, 1-butanol, and 1-hexanol, and a methyl ethyl ketone, a hexane, and a heptane, toluene, a xylene, and ethylbenzene, ethyl acetate, and butyl acetate, can be used. Especially a desirable thing is the partially aromatic solvent which used together two or more sorts of solvents chosen from 2-propanol, 1-butanol, toluene, a methyl ethyl ketone, and ethyl acetate also in these organic solvents. usually - if the vaporization of a solvent expressed with the ratio (vapor rate characteristic; the vapor rate of butyl acetate is set to 100) of a vapor rate to butyl acetate influences stability, kneading nature, etc. of a slurry greatly and it is in charge of selection of this solvent - the vapor rate characteristic - 206-350 - it is adjusted to the range.

When a vapor rate characteristic exceeds 350, since the rate of drying of a solvent is quick, the surface smooth nature of a green sheet comes to be inferior, and it becomes easy to dry partially, and becomes easy to generate unevenness and a crack on a sheet front face. On the other hand, when a vapor rate characteristic is less than 206, a bad influence does not do to the surface smooth nature of a green sheet, but since the rate of drying of a solvent is slow, workability falls.

The organic binder to be used is a copolymer of acrylate with which number average molecular weight (Mn) comes more preferably to copolymerize the monomer chosen from the group which consists of alkyl acrylate which has the alkyl group of carbon numbers 1-10,



and alkyl methacrylate which has the alkyl group of carbon numbers 1-20 in the range of 30000-60000 in the range of 20000-100000 (meta).

The lamination nature at the time of a green sheet laminating is affected, when Mn exceeds 100000, a green sheet becomes hard, adhesion worsens, and exfoliation becomes easy to produce number average molecular weight (Mn) from near the circuit between after [ a laminating press ] green sheets. The case of less than 20000 has inadequate green sheet reinforcement, and a check produces it on a front face.

As a monomer used for composition of the copolymer of acrylate, methyl acrylate, (Meta) Ethyl acrylate, propylacrylate, butyl acrylate, Methylpropyl acrylate, cyclohexyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, etc., And methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate, From methylpropyl methacrylate, octyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, DESHIRU methacrylate, dodecyl methacrylate, lauryl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, etc., two or more sorts choose and are used.

By well-known approaches, such as solution polymerization, a suspension polymerization, and an emulsion polymerization, the polymerization of the selected monomer is carried out and it is used as an organic binder. It cannot be overemphasized that the same thing as the solvent used at the time of slurry preparation of the solvent used at the time of a polymerization is desirable.

Although the ceramic powder to be used contains at least one sort chosen from alumina and alumina-glass and a zirconia, it is also possible to add a magnesia, calcia, a silica, a kaolin, talc, etc. as sintering aid or particle growth retardant depending on the case.

Although 10-15 micrometers or less of the mean particle diameter of the ceramic powder to be used are sufficient with 4-5 micrometers or less and glass, a crack, distribution, etc. of fine particles at the time of slurry preparation take time amount to it.

Therefore, the mean particle diameter of ceramic powder has a desirable thing 5 micrometers or less with 1 micrometer or less and glass, and the mean particle diameter of ceramic powder has a more more desirable still thing 1 micrometer or less with 0.5 micrometers or less and glass. Moreover, as a glass presentation, the thing which had a boric acid, an alumina, a magnesia, calcia,

SUTORONCHINA, the barrier, a zirconia, a titania, a zinc oxide, lead oxide, etc. added chooses it as a silica suitably, and is used for it.

In addition, it is also possible to use aluminium nitride, a mullite, cordierite, forsterite, zircon, etc. as ceramic powder.

If it is in preparation of a slurry, the usual ball mill method may be used, after adding the dispersant and the plasticizer to the mill coincidence or ceramic powder, an organic solvent, and if needed ceramic powder, an organic binder and an organic solvent, and if needed and carrying out preliminary distribution of the dispersant, a plasticizer is added an organic binder and if needed, distributed mixing is carried out preferably for 12 hours or more, and a slurry is obtained for at least 1 hour or more.

In this case, it adds so that the content of the acrylic (meta) binder in a ceramic green sheet may become the range which is 5 - 30 % of the weight. When the content of the binder in a green sheet is less than 5 % of the weight, while the moldability of a green sheet is inferior, it becomes inadequate [ reinforcement or flexibility ]. Moreover, when a content exceeds 30 % of the weight, the flexibility of a green sheet has the large contraction by baking while workability is inferior, although obtained, and dimensional stability is no longer acquired.

The manufacture approach of a ceramic green sheet is made by well-known approaches, such as a doctor blade method which casts a slurry on a high polymer film, and the calendering roll method.

[Example]

Hereafter, although the example of reference and an example explain this invention in more detail, it is not the thing according to the main point of invention which sets to restrict and is limited to these examples etc.

Example 1 of reference The toluene 80 weight section and the methyl-ethyl-ketone 40 weight section were put into the separable flask equipped with a stirrer, a thermometer, a cooling pipe, nitrogen installation tubing, the mixed monomer dropping funnel, and the polymerization initiator dropping funnel as a solvent, from nitrogen installation tubing, nitrogen was introduced and the inside of a flask was made into nitrogen-gas-atmosphere mind. Subsequently, the mixed monomer 100 weight section which consists of 2 % of the weight of ethyl acrylate, 38 % of the weight of 2-ethylhexyl acrylate, 4.94 % of the weight of methyl methacrylate, 25 % of the weight of cyclohexyl methacrylate, 30 % of the weight of lauryl methacrylate, and 0.06 % of the weight of methacrylic acids was taught to the mixed monomer dropping funnel, and the azobisisobutyronitril 0.4 weight section was taught to it to the polymerization initiator dropping funnel.

The binder (a) which trickles over 2 hours, agitating a mixed monomer and a polymerization initiator adjusting the internal temperature of a flask at 60 degrees C, cools after heating at 80 degrees C subsequently by 60 more degrees C for 2 hours for 2 hours, and becomes number-average-molecular-weight 40000 45% of solid content concentration was prepared.

Example 2 of reference The monomer presentation ratio of the example 1 of reference etc. was changed, and the binder (b) which only toluene was used as a solvent and also becomes number-average-molecular-weight 80000 50% of solid content like the example 1 of reference was prepared.

example 1 the binder (a) obtained in the example 1 of reference in the ceramic powder 100 weight section which added 55 % of the weight of borosilicate glass with a mean particle diameter of 5 micrometers which contains calcia and a zirconia in 45 % of the weight (LSMade from Japanese \*\*\*\*\*- 23) of aluminas -- solid content -- carrying out -- 12 weight \*\*\*\*\* -- further -- as a solvent -- the partially aromatic solvent of toluene/methyl ethyl ketone (weight ratios 2/1) -- 18 weight \*\*\*\*\*.

Subsequently, it kneaded with the ball mill for 24 hours, and the slurry was prepared. The presentations of the solvent in this slurry are the toluene 22 weight section and the methyl-ethyl-ketone 11 weight section, and a vapor rate characteristic is 350. This slurry was cast for the doctor blade method on the high polymer film, it dried at 80 degrees C and the green sheet whose thickness is 70 micrometers was obtained.

About the obtained green sheet, the surface center line average of roughness height (Ra) and the surface maximum height (Rmax) were measured using the surface type-like measuring instrument of a sensing pin and a rectilinear-scanning method. The result is shown in the 1st table of a postscript, and Fig. 1.

example 2 the binder (b) obtained in the example 2 of reference in the zirconia powder (NS[ by Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd. J-3Y) 100 weight section with a mean particle diameter of 0.3 micrometers -- solid content -- 25 weight sections use -- carrying out -- as a solvent -- the partially aromatic solvent of toluene/1-butanol (weight ratios 3/1) -- 60 weight \*\*\*\*\* -- further -- as a plasticizer -- the dibutyl phthalate 1 weight section -- in addition, the green sheet whose thickness is 300 micrometers like an example 1 was obtained. The vapor rate characteristic of the solvent in a slurry is 206.

The property of the green sheet obtained like the example 1 is shown in the 1st table of a postscript.

Example 3 After kneading the partially aromatic solvent of toluene/2-propanol (weight ratios 4/1) with 30 weight sections, in addition a 12-hour ball mill as a solvent in the ceramic powder 100 weight section which added magnesia 500ppm to alumina powder (AL[ by Showa Denko K.K. J- 45), in it, it kneaded with 15 weight \*\*\*\*\* and a 12 more hour ball mill by having made into solid content the binder (a) obtained in the example 1 of reference, and the slurry was prepared in it. The solvent vapor rate characteristic in this slurry is 290.

Using this slurry, the green sheet whose thickness is 150 micrometers like an example 1 was obtained, and the property of a green sheet was shown in the table.

Example 1 of a comparison Except ethyl acetate/methyl ethyl ketone (weight ratios 5/1) having carried out partially aromatic solvent 24 weight section use as a solvent, the green sheet whose thickness is 70 micrometers was obtained like the example 1, and the property of a green sheet was shown in the table and Fig. 2.

The vapor rate characteristic of the solvent in a slurry is 510.

In addition, the chisel dried in part during casting actuation of this slurry, and the defect of the shape of much trench was produced for the product.

第 1 表 表面平滑性測定結果

	蒸発速度指数	Ra 「 $\mu$ m」	Rmax 「 $\mu$ m」
実施例 1	350	0.03	0.26
2	206	0.01	0.18
3	290	0.04	0.48
比較例 1	510	0.31	2.4

[Effect of the Invention]

According to the process of this invention, the surface center line average of roughness height (Ra) 0.1 micrometers or less, And the maximum height (Rmax) can obtain the outstanding ceramic green sheet of surface smooth nature of 1 micrometer or less. The ceramic green sheet which fitted screen-stencil and the circuit formation by the photolithography method, and moreover also fitted the manufacture of the circuit board in which the circuit width of face and circuit spacing carried out hundreds of layer laminating from 50 layers by 50 micrometers or less can be obtained.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

It is the result of measuring the center line average of roughness height and the maximum height about the shape of surface type of the green sheet with which Fig. 2 was obtained in the example 1 of a comparison about the shape of surface type of the green sheet with which Fig. 1 was obtained in the example 1.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

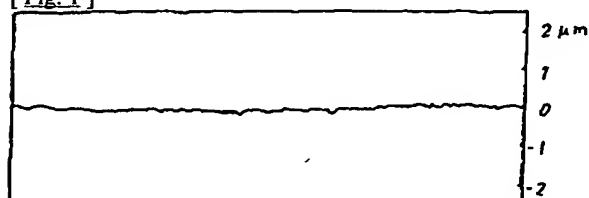
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

---

[ Fig. 1 ]



$R_a = 0.03$   
 $R_{max} = 0.26$

[ Fig. 2 ]



$R_a = 0.31$   
 $R_{max} = 2.4$

---

[Translation done.]